

HOT MELT TYPE INK COMPOSITION

Patent Number: JP11116865
Publication date: 1999-04-27
Inventor(s): OUCHI AKIYOSHI; MAEKAWA TSUTOMU; TSUNODA ATSUSHI
Applicant(s): HITACHI KOKI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11116865
Application Number: JP19970287194 19971020
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D11/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in a printing quality, good in a record-retaining performance, excellent in metal corrosion prevention and useful for an ink jet printing method by including an azine-based coloring agent and a phosphorous compound for preventing metal corrosion.

SOLUTION: This ink composition for an ink jet printing method comprising heating an ink solid at room temperature and subsequently jetting the melted ink on a recording medium to form recording dots contains (A) an azine-based coloring agent (preferably a nigrosine dye) and (B) a metal corrosion-preventing phosphorous compound (e.g. triisodecyl phosphite). The component A preferably contains in an amount of 0.5-5 wt.%, and the component B preferably contains in an amount of ≥ 3 wt.%, especially 0.05-1 wt.%. Carnauba wax is preferably added to the vehicle of the objective composition. A vegetable wax, a higher fatty acid or the like is preferably further added in addition to the carnauba wax. The melt viscosity of the ink on printing is preferably controlled to 5-15 mPa.s, and the viscosity of the ink at room temperature is also preferably controlled to 10,000 mPa.s.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116865

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) IntCl.⁶
C 0 9 D 11/00

識別記号

F I
C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-287194

(22) 出願日 平成9年(1997)10月20日

(71) 出願人 000005094

日立工機株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番2号

(72) 発明者 大内 明美

茨城県ひたちなか市武田1060番地 日立工
機株式会社内

(72) 発明者 前川 勉

茨城県ひたちなか市武田1060番地 日立工
機株式会社内

(72) 発明者 角田 敦

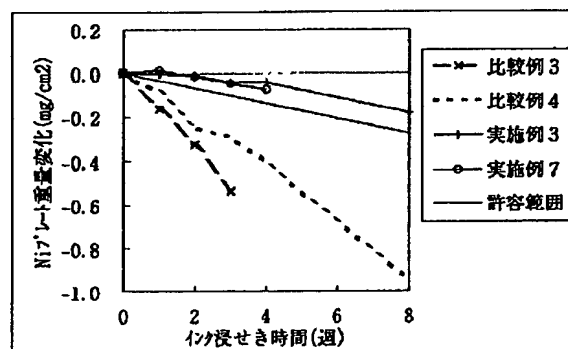
茨城県ひたちなか市武田1060番地 日立工
機株式会社内

(54) 【発明の名称】 ホットメルト型インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 金属材料の腐食を防止し、記録媒体との密着性に優れた高品質画像が得られる高耐候性インクジェット用ホットメルト型インクを提供する。

【解決手段】 固体のインクを加熱液化させて記録媒体上に向けて噴射させることにより、記録ドットを形成し得るインクジェット印刷方式のインク組成物において、少なくともアジン系着色剤と金属腐食防止用リン化合物を含有する。



(2)

特開平 11-116865

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 室温で固体のインクを加熱により液化させて記録媒体上に噴射させ、記録ドットを形成するインクジェット印刷方式のインク組成物において、少なくともアジン系着色剤と金属腐食防止用リン化合物が含有されていることを特徴とするインクジェット用ホットメルト型インク組成物。

【請求項 2】 前記アジン系着色剤がニグロシン系染料であることを特徴とする請求項 1 記載のホットメルト型インク組成物。

【請求項 3】 前記アジン系着色剤が 0.5～5 重量パーセント、前記金属腐食防止用リン化合物が 3 重量パーセント以下含有されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のホットメルト型インク組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 記載のインクジェットインク組成物において、カルナバワックスが含有されていることを特徴とするホットメルト型インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばインクジェット記録装置に用いられるホットメルト型インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりインクジェット記録用インク組成物としては、水溶性液体インク組成物が広く使われている。しかしながら、インクのみしみやすい紙への記録では「にじみ」が生じてしまい、記録媒体は加工紙に限定される。またオーバヘッドプロジェクタ（OHP）シートへの記録でも、インクの乾燥性が悪いためシート表面に特殊な処理が必要である。このため、紙質に関係なく良好な印字品質を提供するインク組成物として、室温で固体のワックス等を素材としたホットメルト型インク組成物を用いて、加熱等により液化し、何らかのエネルギーを加えて噴射させ、記録媒体上に付着しつつ冷却固化し記録ドットを形成するホットメルト型インクジェット記録方式が提案されている。

【0003】上記インクジェット方式の大きな利点として、該インクは室温で固体状であるため取扱い時に汚れないし、また、熔融時のインクの蒸発量を最小限にできるためノズルの目詰まりがない。更に、付着後直ちに固化するため「にじみ」もなく、和紙から画用紙、葉書といったさまざまな記録媒体を前処理等なしで用いることができる。米国特許 4,390,369 号、米国特許 4,484,948 号には、紙質に関係なく良好な印刷品質を提供するインク組成物が記述されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記ホットメルト型インクを使用した記録装置の多くは、噴射適性範囲に粘度を低下させるために、インクリザーバ（インク室）やプリントヘッドを高温で加熱し、噴射温度を高め

2

ることによって噴射安定性を得ている。このためノズル基材やインクは高温で長時間接触することから、インクが分解し色調の変化を起こしたり、インクと接する純ニッケル、りん酸化処理ニッケル、硫黄化ニッケルや鉄、銅等の金属材料を腐食させたりという問題を生じかねない。また印刷基材が金属箔などの場合も同様である。

【0005】上記問題点を解決する手段として、特開平 2-206661 号公報では、ホットメルトインクにフェノール系の酸化防止剤を添加することによりインク自体の耐熱性を向上させる方法がとられている。また、特許公報 2525710 号では特定染料をアミン処理することによりインクの彩度および明度を安定させている。特開平 8-239612 号公報では、インク担体組成物と重合体染料の組み合わせから成る熱安定性に優れた相変化型インク組成物を提供している。

【0006】着色剤、特に染料とビヒクル成分は相溶性に優れていることが重要であるが、例えばビヒクルに対する溶解性とインクの熱安定性の両方に優れた染料を探すことは難しく、さらに耐腐食性の良いホットメルト型インク組成を望む場合は、電源が入っている間中インクを定期的に排出し、常にフレッシュな熔融インクでインクリザーバおよびノズル付近を満たしスタンバイしなければならない等、インクを浪費していた。このような観点から見た場合、上記の各インクは溶解性と熱安定性の両者を満たし得るものとは言い難かった。

【0007】ホットメルト型インクジェット記録方式は前記のとおり、水性型インクジェット記録方式に比べて多くの利点があるので、OA 機器、一般家庭用プリンタ、工業用プリンタ、ファクシミリ、プロッタ等に応用が期待されている。しかし、上述したような金属材料を腐食させるという問題があり、これが製品化の隘路となっていた。

【0008】本発明は、この課題を解決するものであり、その目的は印刷品質に優れ、記録保管性能がよく、金属の腐食防止に優れたインクジェット用ホットメルト型インクを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の要旨は、室温で固体のインクを加熱により液化させて記録媒体上に噴射させ、記録ドットを形成するインクジェット印刷方式のホットメルト型インク組成物において、インク組成物に少なくともアジン系着色剤と金属腐食防止用リン化合物を含有されていることにある。

【0010】特に、前記着色剤が、溶解性に優れたニグロシン系染料であるとよい。

【0011】また、前記着色剤は 0.5～5 重量パーセント、およびリン化合物を 3 重量パーセント以下含有されることが好ましい。

【0012】更に、このインク組成物のビヒクルはカルナバワックスが含有されていることが好ましい。

(3)

特開平11-116865

3

4

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を説明する。まずは、本発明に好適な着色剤について以下に記載する。

【0014】アジン系着色剤としては、C. I. Basic Red 2, 5, 6, 10, C. I. Basic Violet 5, 6, 8, 12, C. I. Basic Blue 13, 14, 37, 90, C. I. Basic Black 1等の塩基性染料、C. I. Acid Red 101, 103, C. I. Acid Blue 13, 20, 59, 61, 98, 102, 121, C. I. Acid Violet 50, C. I. Acid Orange 15, C. I. Acid Black 2等の酸性染料、C. I. Pigment Black 1等の顔料系、特に好ましいのはC. I. Solvent Blue 7, C. I. Solvent Black 5, 7, 50等の油溶性染料が挙げられる。

【0015】具体的には、ソルベントブラック5, 7, 50から選ばれるNigrosine Base EX, Oil Black No 5, B Y, B S (オリエント化学)、AIZEN SOT Black-1、AIZEN SOT Black-5 (保土谷化学)、CHUO Black #80, #80-15, Oil Black SN, Spirit Black CA (中央合成化学) 等が最も望ましい。アジン系特に油溶性 (Solvent) 染料であるニグロシン系染料はカルナバワックスとの相溶性に優れている。

【0016】また、他のインク成分と適応性である限り、任意の着色剤と併せて使用できる。

【0017】具体的には、次に述べるようなものがある。

【0018】〈シアン〉 MS Cyan HM-1238, MS Cyan H So-16, Cyan HSo-144, MS Cyan VPG (三井東圧)、AIZEN SOT Blue-4 (保土谷化学)、RESOLIN BR. Blue BGLN 200%, MACROLEX Blue RR, CERES Blue GN, SIRIUS SUPRATURQ. Blue Z-BGL, SIRIUS SUPRA TURQ. Blue FB-LL330% (バイエルジャパン)、KAYASET Blue FR, KAYASET Blue N, KAYASET Blue 814, Turq. Blue GL-5 200, Light Blue BGL-5 200 (日本化薬)、DAIWA Blue 7000, Oleosol Fast Blue GL (ダイワ化成)、DIARESIN Blue P (三菱化成)、SUDAN Blue 670, NEOPEN Blue 808, ZAPON Blue 806 (BASFジャパン)、Colortex Blue 516, 517, 518, 519, A818, P-908, 510, Colortex Green 402, 403 (山陽色素)、クロモファインブルーHS-3, 5187, 5108, 5197, 5085N, SR-5020, 5026, 5050, 4920, 4927, 4937, 4824, 4933GN-EP, 4940, 4973, 5205, 5208, 5214, 5221, 5000P, クロモファイングリーン2GN, 2GO, 2G-550D, 5310, 5370, 6830, セイカライトブルーC718, A612, シアニンブルー4933M, 4933GN-EP, 4940, 4973 (大日精化工業)、KET Blue 101, 102, 103, 104, 105, 106, 111, 118, 124, KET Green 201 (大日本インキ化学)、Lionol Blue FG7330, FG7350, FG7400G, FG7405G, ES, ESP-S (東洋インキ)、Hostapeam Blue B2G (ヘキストインダストリ)。

【0019】〈イエロー〉 MS Yellow HSm-41, Yellow KX-7, Yellow EX-27 (三井東圧)、AIZEN SOT Yellow-1, AIZEN SOT Yellow-3, AIZEN SOT Yellow-6 (保

土谷化学)、MACROLEX Yellow 6G, MACROLEX FLUOR, Yellow 10GN (バイエルジャパン)、KAYASET Yellow SF-G, KAYASET Yellow 2G, KAYASET Yellow A-G, KAYASET Yellow E-G (日本化薬)、DAIWA Yellow 330HB (ダイワ化成)、HSY-68 (三菱化成)、SUDAN Yellow 146, NEOPEN Yellow 075 (BASFジャパン)、Oil Yellow 129 (オリエント化学)、Colortex Yellow 301, 314, 315, 316, P-624, 314, U10GN, U3GN, UNN, UA-414, U263, Finacol Yellow T-13, T-05, Pigment Yellow 1705, Colortex Orange 202 (山陽色素)、クロモファインイエロー2080, 5900, 5930, AF-1300, 2700L, クロモファインオレンジ3700L, 6730, セイカファストイエロー10GH, A-3, 2035, 2054, 2200, 2270, 2300, 2400 (B), 2500, 2600, ZAY-260, 2700 (B), 2770 (大日精化工業)、KET Yellow 401, 402, 403, 404, 405, 406, 416, 424, KET Orange 501 (大日本インキ化学)、Lionol Yellow 1405G (東洋インキ)、Toner Yellow HG, Permanent Yellow GG-02 (ヘキストインダストリ)。

【0020】〈マゼンタ〉 MS Magenta VP, MS Magenta HM-1450, MS Magenta HSo-147 (三井東圧)、AIZEN SOT Red-1, AIZEN SOT Red-2, AIZEN SOT Red-3, AIZENSOT Pink-1, SPIRON Red GEHSPECIAL (保土谷化学)、RESOLIN Red FB 200%, MACROLEX Red Violet R, MACROLEX ROT 5B (バイエルジャパン)、KAYASET Red B, KAYASET Red 130, KAYASET Red 802 (日本化薬)、PHLOXIN, ROSE BENGAL, ACID Red (ダイワ化成)、HSR-31, DIARESIN Red K (三菱化成)、Oil Red (BASFジャパン)、Oil Pink 330 (中央合成化学)、Colortex Red 101, 103, 115, 116, D3B, P-625, 102, H-1024, 105C, UPN, UCN, UBN, U3BN, URN, UGN, UG276, U456, U457, 105C, USN, Colortex Maroon 601, Colortex Brown B610N, Colortex Violet 600, Pigment Red 122 (山陽色素)、クロモファインスカーレット6750, クロモファインマゼンタ6880, 6886, 6891N, 6790, 6887, クロモファインバイオレットRE, クロモファインレッド6820, 6830, セイカファストレッド8040, C405 (F), CA120, LR-116, 1531B, 8060R, 1547, ZAW-262, 1537B, GY, 4R-4016, 3820, 3891, ZA-215, セイカファストカーミン6B1476T-7, 1483LT, 3840, 3870, セイカファストボルドー10B-430, セイカライトローズR40, セイカライトバイオレットB800, 7805, セイカファストマルーン460N, セイカファストオレンジ900, 2900 (大日精化工業)、KET Red 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 336, 337, 338, 346 (大日本インキ化学)、Toner Magenta E02, Permanent Rubin F6B (ヘキストインダストリ)。

【0021】〈ブラック〉 Oil Black HBB, 860 (オリエント化学)、MS Black VPC (三井東圧)、RESORIN Black GSN 200%, RESOLIN Black BS (バイエルジャパン)、KAYASET Black A-N (日本化薬)、DAIWA Black

(4)

特開平 1 1 - 1 1 6 8 6 5

5

MSC (ダイワ化成)、HSB-202 (三菱化成)、NEPTUNE Black X60, NEOPEN Black X58 (BASFジャパン)、Oleosol Fast Black RL (田岡化学工業)、Sudan Black #141 (中央合成化学)、Colortex Black 702, U905 (山陽色素)、クロモファインブラックA-1103 (大日精化工業)、カーボンブラック #2600, #2400, #2350, #2200, #1000, #990, #980, #970, #960, #950, #850, MCF88, #750, #650, MA600, MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA77, #52, #50, #47, #45, #45L, #40, #33, #32, #30, #25, #20, #10, #5, #4 10 4, CF9 (三菱化学)。

【0022】着色剤の添加量はインクの0.5～5重量パーセントが適量である。5重量パーセントを越えるとオフセットが目立つようになり、0.5重量パーセント以下では画像品質が低下する。また、色の調整等で2種類以上の着色剤を適宜混合して使用できる。

【0023】アジン系着色剤は、特にブラック染料においては色調、溶解性、さらに耐候性に優れているため、幅広く利用されている。しかし、これらはその製造工程で塩素化合物を使用するため、一般的精製では遊離した塩素が70ppm程度残存し、金属腐食の原因になり得る。これは、プラスチック、ゴム、石油、食品関係、有機工業化学全般の製品の酸化劣化機構とは異なるため、従来用いられてきたラジカル連鎖禁止剤であるフェノール系やアミン系等の酸化防止剤だけでは、金属腐食阻害剤としては不十分である。また、これに過酸化分解剤である硫黄系等を組み合わせても使用しても問題の解決には至らない。

【0024】リン系化合物としては、上記ビヒクルに溶解して熱安定性に優れたものが特に制限なく使用できる。 30

【0025】例えば、トリイソデシルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシル)フォスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルフォスファイト)、1, 1, 3-トリス(2-メチルtert-ジトリデシル-5-tert-ブチルフェニル)ブタンとジフェニルフォスファイトの混合物、2-tert-ブチル- α -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-クメニルビス(p-ノニルフェニル)フォスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールアルキル(C12～15)フォスファイト等から選ばれる。

【0026】具体的には、例えばChelex D, L, LT-3, M, MD, O, OL, P, S, T, TD (堺化学)、JP180, 212, 213D, 304, 308, 310, 318, 333E, 351, 360, 504, 508, JPA514, JPG303, 502, JPM308, 311, 313, JPP100, 506, 613M703, 3100, JPS312 (城北化学)、Irganox 1222 (チバガイギ)、Mark1178 (アデカ 50

6

アーガス)、ウルトラノックス626 (GE) 等がある。これらの中から選ばれる少なくとも1種、または2種以上を適宜混合して用いることができる。添加量はインクの3重量パーセント以下が適量である。好ましくは0.05重量パーセントから1重量パーセント以下である。3重量パーセントを越えると阻害剤同士の相互作用が大きくなって逆効果になり、0.05重量パーセント以下では効果が得られにくい。

【0027】更に、機能性を発現するため、表面処理剤、界面活性剤、粘度低下剤、金属不活性化剤、防腐剤、紫外線吸収剤、可塑剤、分散剤、老化防止剤、ゲル化防止剤等を混合することができる。

【0028】インク構成化合物としては、カルナバワックスの他にパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、キャンデリラワックス等の植物系ワックス、ポリエチレンワックスや硬化ひまし油、ステアリン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸、および高級アルコール、ステアロン、ラウロン等のケトン、飽和あるいは不飽和脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、エステルアミドが望ましい。脂肪酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸エステルアミド、パルミチン酸アミド、ベヘン酸アミド、ブラシジン酸アミドなど、N-置換脂肪酸アミドとして、N, N'-2-ヒドロキステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-キシレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸モノメチロールアミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどが選ばれる。

【0029】脂肪酸エステルとしては、一価または多価アルコール脂肪酸エステルが望ましい。例えば、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、エチレングリコールジステアレート等が選ばれる。

【0030】具体的には、レオドールz SP-S10, レオドールSP-S30, レオドールSA10, エマゾールP-10, エマゾールS-10, エマゾールS-20, エマゾールB, レオドールスーパSP-S10, エマノーン3199, エマノーン3299, エキセパールPE-MS (花王) 等が使用できる。さらに最も好ましいのは、グリセリンの脂肪酸エステルである。例えば、ステアリン酸モノグリセライド、パルミチンモノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、ベヘニン酸モノグリセライドなどが選ばれる。具体的には、レオドールMS-50, レオドールMS-60, レオドール

(5)

特開平11-116865

7

MS-165, レオドールMO-60, エキセパールG-MB (花王), 脱臭精製カルナバワックスNo. 1, 精製キャンデリラワックスNo. 1 (野田ワックス), シンクロワックス ERL-C, シンクロワックス HR-C (クロダ), KF2 (川研ファインケミカル) が使用できる。

【0031】また、特殊エステル系ワックスとして、エキセパールDS-C2 (花王)、カウスリップーL, カウスリップーR (川研ファインケミカル) 等も選ばれる。セロチン酸ミリシル、セロチン酸セシル、モンタン酸セシル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸ミリシル、パルミチン酸セシル、ステアリン酸セシル等の高級脂肪酸の高級アルコールエステル類等も選ばれる。

【0032】上記化合物はいずれも100℃付近の熔融粘度が低く、インクの融点降下と熔融時の粘度低下効果が顕著である。インク熔融時の流動性が安定している他に、可撓性が高く、表面保護力が強いいため、印刷画像の折り曲げにも耐える。好ましい噴射時の粘度が20mPa・sより小さいものが適している。

【0033】更に、例えばロジン系樹脂、アクリル系樹脂、炭化水素系樹脂、ポリアミド系、ポリエステル系等の高分子量の樹脂を添加することができる。

【0034】ポリアミド類は、一般に芳香族ポリアミドとダイマー酸ポリアミドに大別されるが、本発明では特にダイマー (二量体) 酸ベースのポリアミドが望ましい。更に、このベースとなる酸がオレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、またはエレオステアリン酸であることが最適である。

【0035】具体的には、Macromelt 6030, Macromelt 6065, Macromelt 6071, Macromelt 6212, Macromelt 6217, Macromelt 6224, Macromelt 6228, Macromelt 238, Macromelt 6239, Macromelt 6240, Macromelt 6301, Macromelt 6900, DPX 335-10, DPX H-415, DPX 335-11, DPX 830, DPX 850, DPX 925, DPX 927, D'X 1160, DPX 1163, DPX 1175, DPX 1196, DPX 1358 (ヘンケル白水), SYLVAMID E-5 (アリゾナケミカル), UNIREZ 2224, UNIREZ 2970 (ユニオンキャンブ) 等が選ばれる。

【0036】ビヒクルはこれらの中から選ばれる少なくとも1種、または2種以上を混合して用いることができる。これらはいずれも記録媒体へのぬれ性が良好で、高い接着性能を示す。さらに広範囲の各種被着体物質に対し密着性に優れる。

【0037】高品質のインクジェット用インクの調製には多くの重要な因子のバランスを必要とする。本発明のインクは、ホットメルト型インクジェットプリンタに適用するために、熱安定性に優れ、耐腐食性のインクであるだけでなく、周知の幾つかの要件を満足する。すなわち、このインクは室温で十分な硬度と安定性があり、印刷前の保管および印刷後の画質に信頼性がある。記録媒体に付着後は十分な透明性と彩度を有し、かつ均一な薄膜を形成して良好な画質の印刷物を与える。これらの要

8

件は複雑で、本発明のインクについて必ずしも明瞭に数値化できるわけではないが、例えば、融点が相対的に低いホットメルトインクは典型的に滲みやすく、オフセットが発生しやすい。40℃保管状態でも印刷物を重ねておいた状態で、オフセットが発生しないことが必要である。しかし、インクの融点が高いと粘度が高くなるが、印刷時の熔融粘度としては50mPa・s以下、特に5~15mPa・sの範囲が装置上望ましい。過剰な粘度は噴射時により大きなエネルギーが必要となり、またあまりに低粘度の材料では室温での保存安定性に問題を生じる。室温(25℃)での粘度は10,000mPa・s以上である。

【0038】印刷物の折り曲げ特性としては、トランスペアレncyフィルムを用いたマンドレル試験において、5mmφ以下特に3mmφ以下の試験に合格することが望ましい。印刷時のインクを熔融する温度としては、装置を簡便で低価格にするために、100~150℃の範囲が最適である。このため、インクの熔融開始温度は80℃以下、ガラス転移温度は50℃以下が望ましい。熔融時の表面張力は30mN/mが望ましい。熔融状態から固体に転移する際の体積変化は10%以下が望ましい。

【0039】また、各色のインクを形成する方法に特に制限はないが、各色インクの着色剤の色調は互いに減色混合での補色関係にあることが望ましい。例えば、インク厚さ20μmのOHPシート(透過光)で測定した場合、彩度(C*a*b)はイエロで50以上、望ましくは100以上、マゼンタで50以上、望ましくは70以上、シアンで30以上、望ましくは50以上である。また、ブラックの明度(L*)は35以下が望ましい。

【0040】本発明のインクには加熱ロール処理が適しており、この処理は印刷後ないしは他の媒体に一次記録後、目的とする記録媒体にインクを転写するときに同時に行う。この場合、印刷済みなしは印刷前の記録媒体(用紙、OHPシート等)をロール通過前に加熱する(プレヒート)しても良い。この温度は80℃以下が適している。ロール加熱温度としては過大な温度は必要ない。例えば、30~60℃であり、特に40℃以下である。ロールの圧力としては5~500kgf/cm²の広い範囲が目的に応じて選択されるが、特に10~50kgf/cm²が望ましい。ロールの材質としては研磨したステンレス、ニッケル等の金属、ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ナイロン等のポリアミド、ジュラコン等のポリアセタール、テフロン等のフッ素系高分子、ポリウレタン、クロロブレン等のゴム特性を有する高分子などの多くの材料が使用できるが、特にゴム弾性を示す高分子を被覆したロールが望ましい。必要によりシリコンオイル等のオイルをロールに塗布して特性を向上することもできる。

【0041】更に、この組成物は印刷を必要とするときのみインク小滴を噴射させる、従来公知のインクジェッ

(6)

特開平11-116865

9

10

トプリンタ、例えば工業用マーキングに使用されているプリンタ、大版プリンタ、刷版、製版およびこの典型的操作を持つすべてのタイプのプリンタに使用可能である。

【0042】記録媒体としては、紙、プラスチックフィルム、カプセル、ジェル、アルミニウム等の金属箔、布等が挙げられるが、非接触印刷が可能だけにこれに限定されるものではない。

【0043】次に本発明を実施例により具体的に説明す

るが、記載の実施例に限定されるものではない。なお、表1にはインク組成と溶融粘度、密着性、オフセットの試験結果、および耐腐食性の結果を記載し、表2には使用したインクの組成材料とメーカー名、商品名等を記した。表2において、Mはマゼンタ着色剤、Cはシアン着色剤、Yはイエロー着色剤、Bkはブラック着色剤である。

【0044】

【表1】

区分		実 施 例							比 較 例				
インク組成No.		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
(重量%)													
ワックス	W-1	99.45	20	45	45	45	45	52	99.45	20	45	52	52
	W-2		20							20			
エステル	E-1		40							40			
アミド	A-1			30	30	30	30				30		
エステルアミド	EA-1							45				45	45
ロジン	R-1		10							10			
炭化水素樹脂	CH-1			20	20	20	20				20		
酸化防止剤	AO-1		1.5							1.5			
粘度低下剤	S-1			2.5	2.5	2.5	2.5				2.5		
着色剤	Bk-1	0.5							0.5				
	Bk-2		5							5			
	Bk-3			2				2.4			2	2.4	
	Bk-4		0.5							0.5			
	Bk-5												2.4
	Y				2								
	M					2							
	C						2						
りん系化合物	P-1	0.05	3										
	P-2			0.5	0.5	0.5	0.5	0.6					0.6
溶融粘度	mPa・s	12.1	12.5	11.0	10.5	10.1	10.1	11.0	12.0	12.4	10.9	11.2	—
密着性		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—
オフセット		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	—
重量変化 (8w)	$\times 10^{-3}$ mg/cm ²	-4.2	0	-18.1	-8.9	-16.5	-16.5	-7.8	-17.8	-20.6	-53.5	-94.5	—
								(4w)	(1w)	(1w)	(3w)	(8w)	

【0045】

【表2】

区 分	記号	メーカー名	商品名
ワックス	W-1	野田ワックス	脱臭精製カルナバワックスNo. 1
	W-2	日本ワックス	WEISSEN T 40
脂肪酸エステル	E-1	花王	レオドールMS-50
脂肪酸アミド	A-1	H本化成	スリバックスO
エステルアミド	EA-1	川研ファインケミカル	カワスリップSA
ロジン	R-1	ハリマ化成工業	ハリエスターDS-90
炭環族炭化水素樹脂	CH-1	荒川化学	アルコンP-100
酸化防止剤	AO-1	吉富製薬	ヨシノックス2246G
粘度低下剤	S-1	花王	エキセパルHD-PB
着色剤	Bk-1	オリエント化学	Nigrosine BASE SA
	Bk-2	オリエント化学	SPIRIT Black AB
	Bk-3	中央合成化学	CHUO Black #80
	Bk-4	オリエント化学	Oil Black HBB
	Bk-5	オリエント化学	NUBIAN BLACK EP-3
	Y	カール	Rosinduline M
	M	サンフ	Magdala Red
	C	デュボン	Sevron Blue D
りん系化合物	P-1	アデカアーガス	Mark1178
	P-2	GE	ウルトラノックス626

【0046】〔実施例1〕カルナバワックス（野田ワックス製、商品名：脱臭精製カルナバワックスNo. 1）9

(7)

特開平11-116865

11

9. 45重量パーセント、アジン系ブラック染料（オリエント化学工業製、商品名：Nigrosine BASE SA）0.5重量パーセント、およびリン系化合物（アデカアース製、商品名：Mark1178）0.05重量パーセントを混合することによって、ブラックホットメルト型インクを調整した。この混合物を $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で、均質な熔融混合物が得られるまで約2時間加熱熔融し、続いて加熱加圧ろ過を行い不純物等を除去し、室温で放冷して均質なシアンホットメルトインクを得た。

【0047】このブラックホットメルトインクを $130 \pm 10^\circ\text{C}$ に加熱し、回転粘度計（トキメック製EDLモデル）を用いて熔融粘度を測定した。5回測定した平均値は $12.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を示した。

【0048】このブラックホットメルトインクのサンプルを密着性を評価するためOHP用透明シート（ステルス研究所製、商品名：COPY THROUGH FM27TR）上に、インクが熔融状態にあるうちバーコータでコーティングし、厚さ約 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ のインク塗膜を得た。それぞれ丸棒（マンドレル）の径が2、3、4、6、8、 10 mm のマンドレルに上記試験片を巻きつけ、室温で2回しごいて、インク膜の剥がれ具合を観察した。剥がれ発生したマンドレルの径を表した。2が最も密着性がよいことを示している。

【0049】更に、オフセットの有無を確認する試験を行った。これには、一般的なコピー用紙である 55 kg 紙と、厚手の 135 kg 紙の2種類の用紙を用いた。定着後 50°C の高温下において印字物上に一般的なコピー用紙を重ね、その上に 4 kg の重りをのせたまま6時間放置した後、印刷物におけるインクのにじみ、重ねたコピー用紙面におけるインクの転写を調べ、インクのにじみ、転写の度合いを3段階で評価した。インクのにじみ、転写が多かったインクは（1）によって分類評価したところ、密着性およびオフセットの評価も十分であった。

【0050】耐腐食性の評価は、作製したブラックホットメルトインクに、ニッケルプレート²を浸せきして 150°C で8週間まで保存し、その1週間ごとにニッケルプレートを取り出してその重量変化を測定したが、8週間経った後でさえも -0.024 mg/cm^2 と許容範囲であった。

【0051】〔実施例2〕カルナバワックス20重量パーセント、脂肪酸エステル（花王製、商品名：レオドルMS-50）40重量パーセント、ポリエチレンワックス（日本精蠟製、商品名：Welssen T-40）20重量パーセント、ロジン（播磨化成工業製、商品名：ハリエスターDS-90）を10重量パーセント、アジン系ブラック染料（オリエント化学工業製、商品名：SPIRIT Black A B）5重量パーセント、Mark1178を3重量パーセント、ブラック染料（オリエント化学工業製、商品名：Oil Bl 50

12

ack HBB）0.5重量パーセント、酸化防止剤（吉富製薬製、商品名：ヨシノックス2246G）を1.5重量パーセント用いて、実施例1と同様の操作でホットメルト型インクを調整した（表1～表2参照）。また実施例1と同様に実施した特性評価結果は表1から明らかなように粘度は $12.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であり、ニッケルプレートの重量変化は全くなかった。

【0052】〔実施例3〕カルナバワックスを45重量パーセント、ビスアミド（日本化成製、商品名：スリバックス0）30重量パーセント、炭化水素樹脂（荒川化学製、商品名：アルコンP-100）を20重量パーセント、アジン系ブラック染料（中央合成化学製、商品名：CHUO Black #80）2重量パーセント、リン系化合物（GE製、商品名：ウルトラノックス626）0.5重量パーセント、粘度低下剤として（花王製、商品名：エキセパールHD-PB）を2.5重量パーセント用いて、実施例1と同様の操作でホットメルト型インクを調整した（表1～表2参照）。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は表1から明らかなように、粘度は $11.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であった。

【0053】図1に、耐腐食性の評価として、作製したインクに、ニッケルプレート²を浸せきして 150°C で8週間まで保存し、その1週間ごとにニッケルプレートを取り出してその重量変化を測定した結果を示す。本実施例のインク組成物の場合、ニッケルプレートの重量変化は、図1から明らかなように8週間経った後でさえも -0.181 mg/cm^2 と許容範囲であった。

【0054】〔実施例4〕実施例3の染料をイエロ染料（カール社製、商品名：Rosinduline M）に代えた以外は同様の操作でホットメルト型インクを調整した（表1～表2参照）。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように、粘度は $10.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であり、ニッケルプレートの重量変化は8週間経った後でさえも -0.089 mg/cm^2 と許容範囲であった。

【0055】〔実施例5〕実施例3の染料をマゼンタ染料（サント社製、商品名：Magdala Red）に代えた以外は同様の操作でホットメルト型インクを調整した（表1～表2参照）。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように、粘度は $10.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であり、ニッケルプレートの重量変化は8週間経った後でさえも -0.165 mg/cm^2 と許容範囲であった。

【0056】〔実施例6〕実施例3の染料をシアン染料（デュボン社製、商品名：Sevron Blue D）に代えた以外は同様の操作でホットメルト型インクを調整した（表

(8)

特開平11-116865

13

1～表2参照)。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように、粘度は10.1 mPa・sと目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であり、ニッケルプレートの重量変化は8週間経った後でさえも -0.158 mg/cm^2 と許容範囲であった。

【0057】〔実施例7〕カルナバワックスを52重量パーセント、エステルアミド(川研ファインケミカル製、商品名：カワスリップSA)45重量パーセント、CHUO Black #80を2.4重量パーセント、ウルトラノックス626を0.6重量パーセント用いて、実施例1と同様の操作でホットメルト型インクを調整した(表1～表2参照)。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように粘度は11.0 mPa・sと目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であった。ニッケルプレートの重量変化は、図1から明らかなように4週間で -0.076 mg/cm^2 と許容範囲であった。

【0058】〔比較例1〕実施例1のインク組成で、りん系化合物Mark1178を添加しない他は、実施例1と同様の操作でホットメルト型インクを調整した(表1～表2参照)。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように、粘度は12.0 mPa・sと目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であったが、ニッケルプレートの重量変化は1週間で -0.176 mg/cm^2 と大きく、実用には達していなかった。

【0059】〔比較例2〕実施例2のインク組成で、りん系化合物Mark1178を添加しない他は、実施例2と同様の操作でホットメルト型インクを調整した(表1～表2参照)。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように、粘度は12.4 mPa・sと目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であったが、ニッケルプレートの重量変化は1週間で -0.206 mg/cm^2 と大きく、実用には達していな

14

かった。

【0060】〔比較例3〕実施例3のインク組成で、りん系化合物ウルトラノックス626を添加しない他は、実施例3と同様の操作でホットメルト型インクを調整した(表1～表2参照)。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように、粘度は10.9 mPa・sと目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であったが、ニッケルプレートの重量変化は図1から明らかなように3週間で -0.535 mg/cm^2 と大きく、実用には達していなかった。

【0061】〔比較例4〕実施例7のインク組成で、りん系化合物ウルトラノックス626を添加しない他は、実施例7と同様の操作でホットメルト型インクを調整した(表1～表2参照)。また、実施例1と同様に実施した特性評価結果は、表1から明らかなように、粘度は11.2 mPa・sと目標を満足し、密着性およびオフセットの評価も十分であったが、ニッケルプレートの重量変化は、図1から明らかなように、8週間で -0.945 mg/cm^2 と大きく、実用には達していなかった。

【0062】〔比較例5〕実施例7のインク組成で、染料をCHUO Black #80からオリエント化学工業製、商品名：NUBIAN Black EP-3に代えた他は、実施例7と同様の操作でホットメルト型インクを調整した(表1～表2参照)。しかし、染料の溶解性が不十分で沈殿してしまったため、評価には至らなかった。

【0063】

【発明の効果】本実施例のインクジェット用ホットメルト型インクは、従来問題とされていた染料の溶解性および金属材料の腐食が改良され、高品質な鮮明画像が得られ、記録媒体との密着性に優れ、オフセットを防ぐなどの記録保管性能がよい優れたインクジェット用ホットメルト型インクとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ニッケルプレートの重量変化を示すグラフ

【図1】

